

PUB-NO: DE004021997A1  
DOCUMENT-IDENTIFIER: DE 4021997 A1  
TITLE: High temp. thermistor - made of chromium,  
titanium,  
manganese and silicon oxide(s)  
PUBN-DATE: January 17, 1991

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
SUZUKI, HIROFUMI	JP
HUKUHARA, YASUHIRO	JP

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
NIPPON DENSO CO	JP

APPL-NO: DE04021997

APPL-DATE: July 11, 1990

PRIORITY-DATA: JP17844189A ( July 11, 1989)

INT-CL (IPC): H01C007/04

EUR-CL (EPC): G01K007/22 ; G01K013/02, H01C001/02 , H01C007/04

US-CL-CURRENT: 338/22R

ABSTRACT:

CHG DATE=19990617 STATUS=O>A high temp. thermistor, positioned within a heat resistant metal tube, comprises a mixt. of chromium oxide, titanium oxide, e manganese oxide and silicon oxide. Pref. the thermistor comprises 68-92 mol.% Cr2O3, 3-12 mol.% TiO2, 4-20 mol.% MnO2 and (based on 100 mol.% Cr2O3+TiO2+MnO2) 5-20 mol.% SiO2 USE/ADVANTAGE - The thermistor is esp. useful for determining engine exhaust gas temps., electric furnace temps.,

BEST AVAILABLE COPY

etc.

Resistance variation of the termistor lies within 15% of its initial resistance

when the O<sub>2</sub> concn. within the metal tube changes at high temps.

⑩ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑪ DE 4021997 A1

⑤① Int. Cl. 5: .  
H01C 7/04  
// G01K 7/22

②① Aktenzeichen: P 40 21 997.6  
②② Anmeldetag: 11. 7. 90  
②③ Offenlegungstag: 17. 1. 91

DE 4021997 A1

③① Unionspriorität: ③② ③③ ③④  
11.07.89 JP P 1-178441

⑦① Anmelder:  
Nippondenso Co., Ltd., Kariya, Aichi, JP

⑦④ Vertreter:  
Zumstein, F., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Klingenstein, F.,  
Dipl.-Ing., Pat.-Anwälte, 8000 München

⑦② Erfinder:  
Suzuki, Hirofumi, Chiryu, Aichi, JP; Hukuhara,  
Yasuhiro, Mie, JP

⑤④ Hochtemperaturthermistor

Hochtemperaturthermistor, der im Inneren eines hitzebe-  
ständigen Metallrohres angeordnet ist und aus einem Ge-  
misch aus Chromoxid, Titanoxid, Manganoxyd und Silizium-  
oxid besteht, derart, daß das Maß an Änderung des Wider-  
standes gegenüber dem Anfangswiderstand innerhalb von  
 $\pm 15\%$  liegt.

DE 4021997 A1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft einen Hochtemperaturthermistor, der in einem hitzebeständigen Metallrohr angeordnet ist und insbesondere dazu verwendbar ist, die Temperatur des Abgases einer Brennkraftmaschine, die Temperatur eines elektrischen Ofens usw. zu erfassen.

Ein herkömmlicher Hochtemperaturthermistor neigt dazu, seinen Widerstand zu ändern, wenn er auf hoher Temperatur über eine lange Zeit benutzt wird. Es ist bekannt, den Widerstand des Hochtemperaturthermistors herabzusetzen, wie es beispielsweise in der JP-OS 52-95093 beschrieben ist. Dabei liegt das Maß an Änderung des geänderten Widerstandes gegenüber dem Anfangswiderstand des Thermistors bei Verwendung einer festen Lösung mit Spinnellstruktur für den Hochtemperaturthermistor innerhalb von  $\pm 40\%$ . Bei einem derartigen bekannten Thermistor ist jedoch ein Maß an Änderung des Widerstandes gegenüber dem Anfangswiderstand innerhalb von  $15\%$ , das bei der Auslegung des Thermistors erwünscht ist, nicht möglich.

Um den gewünschten prozentualen Wert von  $\pm 15\%$  zu erreichen, sind umfangreiche Untersuchungen angestellt worden, bei denen Chromoxid, Titanoxid, Magnesiumoxid und Siliziumoxid als Bestandteile eines Hochtemperaturthermistors benutzt werden.

Durch die Erfindung soll ein Hochtemperaturthermistor geschaffen werden, dessen Maß an Änderung seines Widerstandes gegenüber seinem Anfangswiderstand selbst dann innerhalb von  $15\%$  liegt, wenn sich die Sauerstoffkonzentration, beispielsweise eines hitzebeständigen Metallrohres, in dem der Thermistor angeordnet sein kann, bei hohen Temperaturen ändert.

Dazu sind umfangreiche Untersuchungen durchgeführt worden, die ergeben haben, daß Chromoxid, Titanoxid, Manganoxid und Siliziumoxid als Bestandteile eines Hochtemperaturthermistors benutzt werden können. Es sind weiterhin Untersuchungen bezüglich des Bereiches der Mengen dieser Bestandteile angestellt worden. Dabei hat es sich herausgestellt, daß die Bereiche der Mengen an Chromoxid, Titanoxid, Manganoxid und Siliziumoxid vorzugsweise 68 bis 92 Mol-%, 3 bis 12 Mol-%, 4 bis 20 Mol-% und zusätzlich 5 bis 20 Mol-% auf der Grundlage von 100 Mol-% des Gemisches aus Chromoxid, Titanoxid und Manganoxid jeweils betragen. Bei dem erfindungsgemäßen Thermistor kann das Maß an Änderung des Widerstandes innerhalb eines sehr kleinen Bereiches selbst dann gehalten werden, wenn der Thermistor in einem hitzebeständigen Metallrohr benutzt wird, dessen Atmosphäre sich ändert.

Im folgenden werden anhand der zugehörigen Zeichnung besonders bevorzugte Ausführungsbeispiele der Erfindung näher beschrieben. Bezeigt

Fig. 1 eine Vorderansicht eines ersten Ausführungsbeispiels des erfindungsgemäßen Hochtemperaturthermistors,

Fig. 2 eine Teilschnittansicht des ersten Ausführungsbeispiels des erfindungsgemäßen Hochtemperaturthermistors in seiner Anwendung bei einer Dauerprüfung,

Fig. 3 eine Querschnittsansicht eines Rohres bei dem in Fig. 2 dargestellten Anwendungsbeispiel,

Fig. 4 ein Kennliniendiagramm, das die Beziehung zwischen dem Widerstand und der Temperatur vor der Durchführung der Dauerprüfung und nach der Durchführung der Dauerprüfung zeigt,

Fig. 5 ein Kennliniendiagramm, das den Anfangswiderstand und das Maß an Änderung des Widerstandes gegenüber dem Anfangswiderstand ohne Verwendung von Manganoxid und Siliziumoxid zeigt,

Fig. 6 ein Kennliniendiagramm, das den Anfangswiderstand und das Maß an Änderung des Widerstandes gegenüber dem Anfangswiderstand eines Ausführungsbeispiels des erfindungsgemäßen Hochtemperaturthermistors zeigt,

Fig. 7 in einer Teilschnittansicht die Verwendung des Hochtemperaturthermistors bei einem geschlossenen Temperatursensor für das Abgas,

Fig. 8 eine Teilschnittansicht eines weiteren Verwendungsbeispiels des Hochtemperaturthermistors bei einem offenen Temperatursensor für Abgas und

Fig. 9 eine Vorderansicht des in Fig. 8 dargestellten Hochtemperaturthermistors.

Im folgenden wird anhand von Beispielen beschrieben, wie der erfindungsgemäße Thermistor erhalten werden kann.

Chromoxid ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), Manganoxid ( $\text{MnO}_2$ ), Titanoxid ( $\text{TiO}_2$ ) und Siliziumoxid ( $\text{SiO}_2$ ) werden in geeigneten Mengen abgewogen und als Gemisch in einen Tiegel gegeben und 50 Stunden lang gemahlen. Das Gemisch wird nach der Zugabe von 1 Gew.-% Polyvinylalkohol als Bindemittel getrocknet. Das getrocknete Gemisch wird dann gepreßt, um einen Hochtemperaturthermistor 101 zu erhalten, der einen zylindrisch geformten Körper hat, wie es in Fig. 1 dargestellt ist. Der Hochtemperaturthermistor 101 hat einen Durchmesser  $D_1$  von 5 mm und eine Länge von 5 mm. Parallele Löcher mit einer Tiefe  $D_2$  von 2,5 mm werden in ein Ende des Hochtemperaturthermistors 101 gebohrt. Elektroden aus einem Platindraht 103 mit einem Außendurchmesser von 0,3 mm und einer Länge von  $D_3$  von 1 mm werden in die parallelen Löcher eingesetzt. Der Abstand  $D_4$  zwischen einem Paar von Platinelektroden 103 beträgt 2 mm. Die Strecke  $D_5$  beträgt 7,5 mm. Der in Fig. 1 dargestellte Hochtemperaturthermistor 101 wird eine Stunde lang in einer Atmosphäre auf einer Temperatur von  $1450^\circ\text{C}$  bis  $1650^\circ\text{C}$  unter Verwendung eines elektrischen Ofens gebrannt. Nach dem Brennen erfolgt ein 50 Std. dauerndes Altern in einer Atmosphäre mit einer Temperatur von  $1100^\circ\text{C}$ .

Es wurde der Anfangswiderstand bei einer Temperatur von  $750^\circ\text{C}$  und bei einer Temperatur von  $900^\circ\text{C}$  gemessen, um den Koeffizienten des Wärmewiderstandes zu berechnen. Der Wert B wird nach der folgenden Gleichung berechnet:

$$\frac{\ln R_1 - \ln R_2}{1/T_1 - 1/T_2}$$

(wobei  $R_1$  der Widerstand bei der absoluten Temperatur  $T_1$  K und  $R_2$  der Widerstand bei  $T_2$  K ist. Bei dem vorliegenden Ausführungsbeispiel ist  $T_1 = 1023$  K und  $T_2 = 1173$  K).

Der Hochtemperaturthermistor 101 wird dann in den geschlossenen Temperatursensor für Abgas eingesetzt, wie es in Fig. 2 dargestellt ist. Der Hochtemperaturthermistor 101 im geschlossenen Temperatursensor für Abgas wird 100 Std. lang einer Temperatur von  $1000^\circ\text{C}$  ausgesetzt. Nach dem Aussetzen des Hochtemperaturthermistors 101 im geschlossenen Temperatursensor für Abgas wird der Widerstand erneut gemessen, um das Maß an Änderung des Widerstandes gegenüber dem Anfangswiderstand zu berechnen. Die Untersuchung des Maßes an Änderung des Widerstandes gegenüber dem Anfangswiderstand nach diesen Arbeitsvorgängen wird geschlossene Dauerprüfung genannt. Das Maß an Änderung des Widerstandes wird aus der folgenden Gleichung berechnet:

$$\frac{\text{Widerstand nach der Dauerprüfung} - \text{Anfangswiderstand}}{\text{Anfangswiderstand}} \times 100 (\%).$$

Der geschlossene Temperatursensor für Abgas, der in Fig. 2 dargestellt ist, umfaßt eine zylindrisch geformte Kappe 105 und ein Rohr 107. Die Kappe 105 besteht aus SUS 310 und hat einen Durchmesser  $D_6$  von 7,6 mm, eine Länge  $L_1$  von 32,5 mm und eine Stärke am vorderen Teil von 1 mm.  $L_2$  beträgt 37 mm, und  $L_3$  beträgt 115 mm. Die Kappe 105 ist an der Verbindungsstelle 109 an das Rohr 107 geschweißt. Das Rohr 107 besteht aus SUS 310 und hat einen Durchmesser  $D_7$  von 3,7 mm und eine Länge von 90 mm. Wie es in Fig. 3 dargestellt ist, ist ein Magnesiafüllstoff 110 in das Rohr 107 gefüllt. In Fig. 3 beträgt  $D_8$  3,2 mm und  $D_{10}$  0,5 mm. Eine der beiden Platinelektroden 103 ist mit einer positiven Elektrode Z verbunden, während die andere Platinelektrode mit einer negativen Elektrode Y verbunden ist, wie es in Fig. 2 dargestellt ist.

Die Meßergebnisse des Hochtemperaturthermistors im geschlossenen Temperatursensor für Abgas nach einer Änderung des Verhältnisses von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  und  $\text{SiO}_2$  sind in den Tabellen 1 bis 5 dargestellt.

Bei dem ersten Ausführungsbeispiel änderte sich der Widerstand von der positiven Seite zur negativen Seite, wenn die Menge an  $\text{TiO}_2$  als N-leitendem Oxidhalbleiter zunimmt. Die gewünschte Menge an  $\text{TiO}_2$  zur Erzielung eines Maßes an Änderung des Widerstandes innerhalb von  $\pm 15\%$  liegt bei 3 bis 12 Mol-%. Der Widerstand ändert sich von der negativen Seite zur positiven Seite, wenn die Menge an  $\text{MnO}_2$  als P-leitendem Oxidhalbleiter zunimmt. Die gewünschte Menge an  $\text{MnO}_2$  zur Erzielung des gewünschten Maßes an Änderung des Widerstandes innerhalb von  $\pm 15\%$  liegt bei 4 bis 20 Mol-%. Die gewünschte Menge des Zusatzes an  $\text{SiO}_2$  liegt bei 5 bis 20 Mol-% auf der Grundlage von 100 Mol-% des Gemisches aus  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$  und  $\text{TiO}_2$ . Das zugegebene  $\text{SiO}_2$  wirkt als Sinterbeschleunigungsmittel zur Erzeugung einer flüssigen Phase zum Beschleunigen des Sintervorganges.

In Fig. 4 ist die Beziehung zwischen dem Widerstand und der Temperatur vor und nach der Dauerprüfung des Hochtemperaturthermistors dargestellt, der 84 Mol-%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 8 Mol-%  $\text{TiO}_2$ , 8 Mol-%  $\text{MnO}_2$  und 10 Mol-% des Zusatzes  $\text{SiO}_2$  enthält. Aus Fig. 4 ist ersichtlich, daß die Widerstandsänderung klein ist, so daß der Wert B konstant gehalten werden kann.

Der Grund dafür, warum sich der Wert B nicht geändert hat, dürfte der folgende sein. Es ist versucht worden, einen Hochtemperaturthermistor zu bilden, der in der Atmosphäre stabil ist, indem sich die Widerstände des P-leitenden Oxidhalbleiters und des N-leitenden Oxidhalbleiters gegenseitig aufheben, was durch Mischen dieser Halbleitersubstanzen erzielt werden kann. Der stabile Bereich ist jedoch sehr klein. Das Mischen eines P-leitenden Oxidhalbleiters und eines N-leitenden Oxidhalbleiters macht den stabilen Bereich so schmal, daß ein Thermistor praktisch nicht erhalten werden kann (Fig. 5). In Fig. 5 ist auf der Abszisse die Menge an  $\text{TiO}_2$  (Mol-%) und auf der Ordinate der Anfangswiderstand ( $\Omega$ ) sowie das Maß an Änderung des Widerstandes  $\Delta R$  (%) für den Fall aufgetragen, daß  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (P-leitender Oxidhalbleiter) und  $\text{TiO}_2$  (N-leitender Oxidhalbleiter) gemischt sind. Aus Fig. 5 ist ersichtlich, daß die Änderung des Widerstandes durch das Vorhandensein von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  positiv ist, wenn die Menge an  $\text{TiO}_2$  unter 0,3 Mol-% liegt, und daß die Änderung des Widerstandes negativ infolge des Vorhandenseins von  $\text{TiO}_2$  ist, wenn die Menge an  $\text{TiO}_2$  zunimmt. Wie es in Fig. 5 dargestellt ist, kann der Null-Punkt der Änderung des Widerstandes  $\Delta R$  dann erhalten werden, wenn die Menge an  $\text{TiO}_2$  bei 0,3 Mol-% liegt. Es ist sehr schwierig, einen stabilen Hochtemperaturthermistor zu bilden, der ein Maß an Änderung des Widerstandes innerhalb von  $\pm 15\%$  hat, da das Maß an Änderung des Widerstandes sich empfindlich in Abhängigkeit von der Menge an  $\text{TiO}_2$  ändert. Diese Empfindlichkeit des Maßes an Widerstandsänderung um den Null-Punkt von  $\Delta R$  beruht auf dem  $\text{TiO}_2$ -Weg an der Korngrenze von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , der durch Abscheidung oder Ausfällen von  $\text{TiO}_2$  gebildet wird.

Es wurde festgestellt, daß der Bereich des Gleichgewichtes zwischen dem P-leitenden Oxidhalbleiter und dem N-leitenden Oxidhalbleiter ( $\Delta R$  liegt innerhalb  $\pm 15\%$ ) durch die Zugabe von  $\text{MnO}_2$  und  $\text{SiO}_2$  zu  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und  $\text{TiO}_2$  verbreitert werden kann. Es ist möglich, daß das auf der Mischphase von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  -  $\text{MnO}_2$  -  $\text{TiO}_2$  an der Korngrenze beruht. Die Wirkung der Zugabe von  $\text{MnO}_2$  und  $\text{SiO}_2$  ist in Fig. 6 dargestellt. In Fig. 6 ändert sich das Verhältnis von  $\text{TiO}_2$  zu  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  in der gleichen Weise wie in Fig. 5 und sind 8 Mol-%  $\text{MnO}_2$  und zusätzliche 10 Mol-%  $\text{SiO}_2$  auf der Grundlage von 100 Mol-% des Gemisches aus  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  und  $\text{MnO}_2$  zugegeben. Aus Fig. 6 ist ersichtlich, daß der stabile Bereich, in dem das Maß an Änderung des Widerstandes innerhalb von  $\pm 15\%$  liegt (der Bereich innerhalb der gestrichelten Linien), verglichen mit dem Gemisch aus  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und  $\text{TiO}_2$  verbreitert wird, wenn  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$  und  $\text{SiO}_2$  gemischt werden. Das heißt mit anderen Worten, daß der P-leitende Oxidhalbleiter und der N-leitende Oxidhalbleiter in einem breiten Bereich in einem guten Gleichgewicht stehen.

Tabelle 1

Nr.	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Mol-%)	MnO <sub>2</sub> (Mol-%)	TiO <sub>2</sub> (Mol-%)	SiO <sub>2</sub> (zusätzlich Mol-%)	Anfangs- widerstand bei 900°C (Ω)	Wert B	Maß an Änderung des Widerstandes (ΔR %)	innerhalb ± 15%
1	100			10	131	2800	+150	x
2	99		1	10	958	9870	-75,3	x
3	98		2	10	702	8720	-81,1	x
4	96		4	10	585	8270	-95,5	x
5	92		8	10	420	7300	-96,2	x
6	85		15	10	251	6530	-96,7	x
7	94	4	2	10	535	11420	-21	x
8	92	4	4	10	314	13210	-13,4	○
9	88	4	8	10	260	13950	-12,5	○
10	86	4	10	10	241	13530	-12,6	○

Tabelle 2

Nr.	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Mol-%)	MnO <sub>2</sub> (Mol-%)	TiO <sub>2</sub> (Mol-%)	SiO <sub>2</sub> (zusätzlich Mol-%)	Anfangs- widerstand bei 900°C (Ω)	Wert B	Maß an Änderung des Widerstandes (ΔR %)	innerhalb ± 15%
12	92	8	0	10	170	13300	+180	x
13	89	8	3	10	292	14400	+13,1	○
14	88	8	4	10	272	13900	+12,3	○
15	86	8	6	10	251	13820	+7,1	○
16	84	8	8	10	242	12780	+0,5	○
17	82	8	10	10	235	12600	-7,7	○
18	80	8	12	10	212	12500	-9,9	○
19	77	8	15	10	140	11530	-53	x
20	86	12	2	10	322	14360	+17	x

Tabelle 3

Nr.	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Mol-%)	MnO <sub>2</sub> (Mol-%)	TiO <sub>2</sub> (Mol-%)	SiO <sub>2</sub> (zusätzlich Mol-%)	Anfangs- widerstand bei 900°C (Ω)	Wert B	Maß an Änderung des Widerstandes (ΔR %)	innerhalb ± 15%
21	84	12	4	10	314	14110	+12,2	○
22	80	12	8	10	290	13210	+8,4	○
23	76	12	12	10	273	13010	-3,4	○
24	73	12	15	10	219	12540	-16,2	x
25	83	15	2	10	353	13810	+25,2	x
26	81	15	4	10	325	13920	+13,5	○
27	79	15	6	10	331	13510	+10,3	○
28	77	15	8	10	285	13340	+8,6	○
29	73	15	12	10	190	12150	+5,4	○
30	70	15	15	10	147	12250	-18,1	x

Tabelle 4

Nr.	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Mol.-%)	MnO <sub>3</sub> (Mol.-%)	TiO <sub>2</sub> (Mol.-%)	SiO <sub>2</sub> (zusätzlich Mol.-%)	Anfangs- widerstand bei 900°C (Ω)	Wert B	Maß an Änderung des Widerstandes (ΔR %)	innerhalb ± 15%
31	78	20	2	10	360	13 470	+ 30,5	x
33	72	20	8	10	165	13 570	+ 11,5	○
34	68	20	12	10	121	13 010	+ 10,5	○
35	65	20	15	10	94	12 860	- 16,1	x
36	73	25	2	10	220	13 530	+ 61,2	x
37	67	25	8	10	90	13 210	+ 46	x
38	60	25	15	10	121	13 900	- 20	x
39	92	4	4	0	102	14 880	- 39	x
40	92	4	4	5	218	13 980	- 13,1	○

Tabelle 5

Nr.	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Mol.-%)	MnO <sub>3</sub> (Mol.-%)	TiO <sub>2</sub> (Mol.-%)	SiO <sub>2</sub> (zusätzlich Mol.-%)	Anfangs- widerstand bei 900°C (Ω)	Wert B	Maß an Änderung des Widerstandes (ΔR %)	innerhalb ± 15%
(8)	92	4	4	10	314	13 210	- 13,4	○
41	92	4	4	20	327	13 340	- 12,5	○
42	92	4	4	30	436	12 150	+ 15,5	x
43	84	8	8	0	151	12 960	- 53	x
44	84	8	8	5	212	12 010	- 10,2	○
(15)	84	8	8	10	242	12 780	+ 0,5	○
45	84	8	8	20	298	12 660	- 1,2	○
46	84	8	8	30	405	11 050	+ 22	x
47	78	15	12	0	120	13 470	- 43,3	x
48	73	15	12	30	406	10 710	+ 16,2	x

Fig. 7 zeigt ein Beispiel der Verwendung des ersten Ausführungsbeispiels des erfindungsgemäßen Hochtemperaturthermistors bei einem geschlossenen Temperatursensor für Abgas. In diesem Fall wird der geschlossene Temperatursensor für Abgas in einem Temperaturbereich von 400°C bis 1100°C benutzt. In Fig. 7 sind das erste Ausführungsbeispiel des erfindungsgemäßen Hochtemperaturthermistors 101, ein Schutzrohr 111, ein Magnesiafüllstoff 113, der in das Rohr gefüllt ist, und ein zylindrisch geformter Steg 115 dargestellt, der aus Edelstahl besteht und stabil auf die Außenseite des Schutzrohres 111 geschweißt ist. Ein hohler Bolzen 119 ist auf einen Teil eines Katalysators 117 geschraubt, und der Steg 115 liegt sandwichartig zwischen dem Katalysator 117 und dem hohlen Bolzen 119. Da der Steg 115 an das Schutzrohr 111 geschweißt ist, wird der gesamte Teil des geschlossenen Temperatursensors für Abgas statt im Katalysator 117 gehalten, wenn der Steg 115 festgelegt ist. Ein Stahlrohr 121 schützt ein Leitungspaar 123, und eine luftdichte Durchführung 125 aus Silizium hält den Bereich zwischen dem Stahlrohr 121 und den Leitungen 123 luftdicht. Ein lackiertes Rohr 127 schützt die Leitung 123. Der Thermistor kann bei diesem Anwendungsbeispiel auch unter den Umständen benutzt werden, daß das Innere des geschlossenen Temperatursensors für Abgas mit der Umgebungsatmosphäre verbunden ist, da der Widerstand des Hochtemperaturthermistors 101 selbst dann konstant gehalten werden kann, wenn sich der interne Sauerstoffpartialdruck ändert.

Fig. 8 zeigt ein anderes Anwendungsbeispiel des Hochtemperaturthermistors 101 bei einem offenen Temperatursensor für Abgas. Der Widerstand des Hochtemperaturthermistors 101 ist selbst dann stabil, wenn er bei einem Sauerstoffpartialdruck von 0,2 Atm. (atmosphärischer Druck) benutzt wird. Bei dem in Fig. 8 dargestellten Anwendungsbeispiel sind gleiche Bezugszeichen für gleiche oder ähnliche Bauteile mit gleicher Funktion wie bei dem in Fig. 7 dargestellten geschlossenen Temperatursensor verwandt, so daß der Aufbau der Bauteile mit gleichen Bezugszeichen nicht nochmals beschrieben wird. Das Schutzrohr 112 aus Edelstahl schützt den Hochtemperaturthermistor 101 vor Schwingungen, indem der Füllstoff 129 in den Hohlraum des Rohres 112 gefüllt ist. Der Sauerstoff der Atmosphäre wird dem Hochtemperaturthermistor 101 durch ein Lufteinlaßloch 130 geliefert, wobei ein poröser Fluorkohlenstoffbereich 132 zwischen dem Stahlrohr 121 und dem Rohr 111 vorgesehen ist, und im Schutzrohr 112 ein Loch 134 ausgebildet ist. Bei diesem Anwendungsbeispiel wurde ein Maß an Änderung des Widerstandes gegenüber dem Anfangswiderstand nach einer Dauerprüfung über 1000 Std. bei einer Temperatur von 1000°C innerhalb eines Bereiches von ± 15% beobachtet.

Das atmosphärische Altern, das gewöhnlich nach dem Brennen eines herkömmlichen Hochtemperaturthermistors durchgeführt wird, kann bei dem erfindungsgemäßen Thermistor weggelassen werden, da die Änderung des Widerstandes in der Atmosphäre des erfindungsgemäßen Thermistors sehr klein ist.

Die Form des Hochtemperaturthermistors ist nicht auf die oben beschriebene zylindrische Form beschränkt,

es können auch andere Formen, wie beispielsweise Scheibenformen oder ähnliche Formen verwandt werden. Da die Arbeit des erfindungsgemäßen Hochtemperaturthermistors nicht von seiner Form abhängt, kann auch die in Fig. 9 dargestellte Form eines Hochtemperaturthermistors benutzt werden. Wie es in Fig. 9 dargestellt ist, sind zwei Elektroden aus Platindraht 202 mit einer Länge  $L_4$  von 3,2 mm und einem Außendurchmesser von 0,3 mm in den Hochtemperaturthermistor 200 eingesetzt, der eine Zylinderform mit einem Außendurchmesser  $D_4$  von 2,5 mm und einer Länge  $L_4$  von 6,4 mm hat. Die Abmessungen jedes Teils des oben beschriebenen Ausführungsbeispiels können geändert werden.

Hochtemperaturthermistor, der im Inneren eines hitzebeständigen Metallrohres angeordnet ist und aus einem Gemisch aus Chromoxid, Titanoxid, Manganoxid und Siliziumoxid besteht, derart, daß das Maß an Änderung des Widerstandes gegenüber dem Anfangswiderstand innerhalb von  $\pm 15\%$  liegt.

#### Patentanaprüche

1. Hochtemperaturthermistor, der im Inneren eines hitzebeständigen Metallrohres angeordnet ist, dadurch gekennzeichnet, daß er ein Gemisch aus Chromoxid, Titanoxid, Manganoxid und Siliziumoxid umfaßt.

2. Hochtemperaturthermistor nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er

a) 68 bis 92 Mol-% Chromoxid,

b) 3 bis 12 Mol-% Titanoxid,

c) 4 bis 20 Mol-% Manganoxid und

d) zusätzlich 5 bis 20 Mol-% Siliziumoxid auf der Grundlage von 100 Mol-% des Gemisches aus a), b) und c) umfaßt.

---

Hierzu 6 Seite(n) Zeichnungen

---



FIG. 1

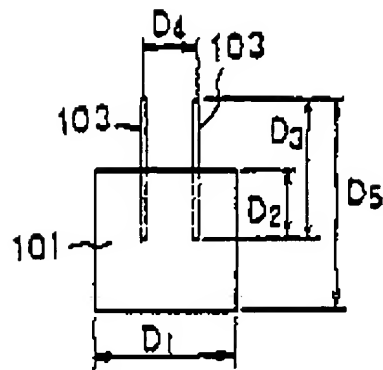


FIG. 2

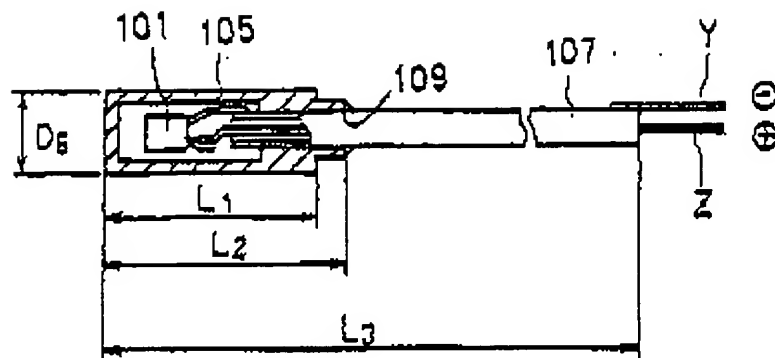


FIG. 3

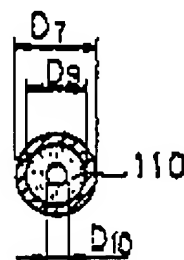


FIG. 4

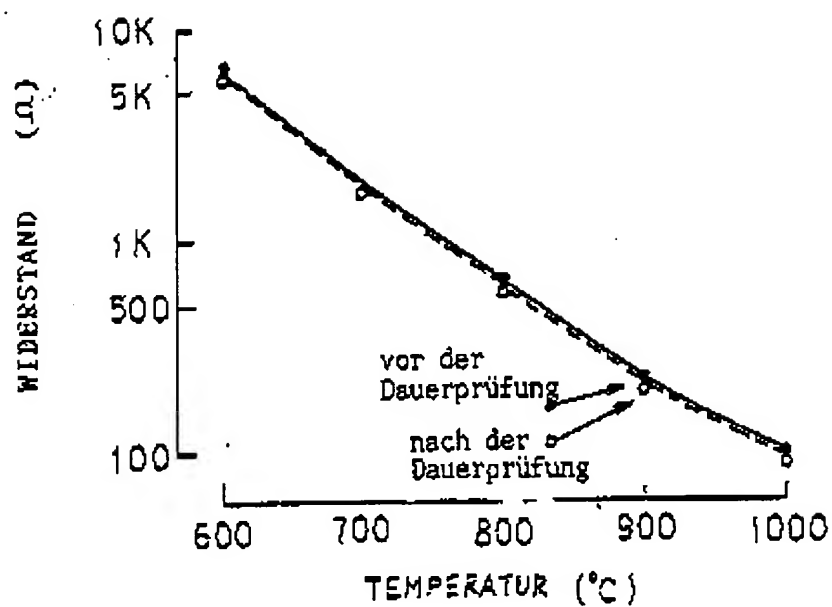


FIG. 5

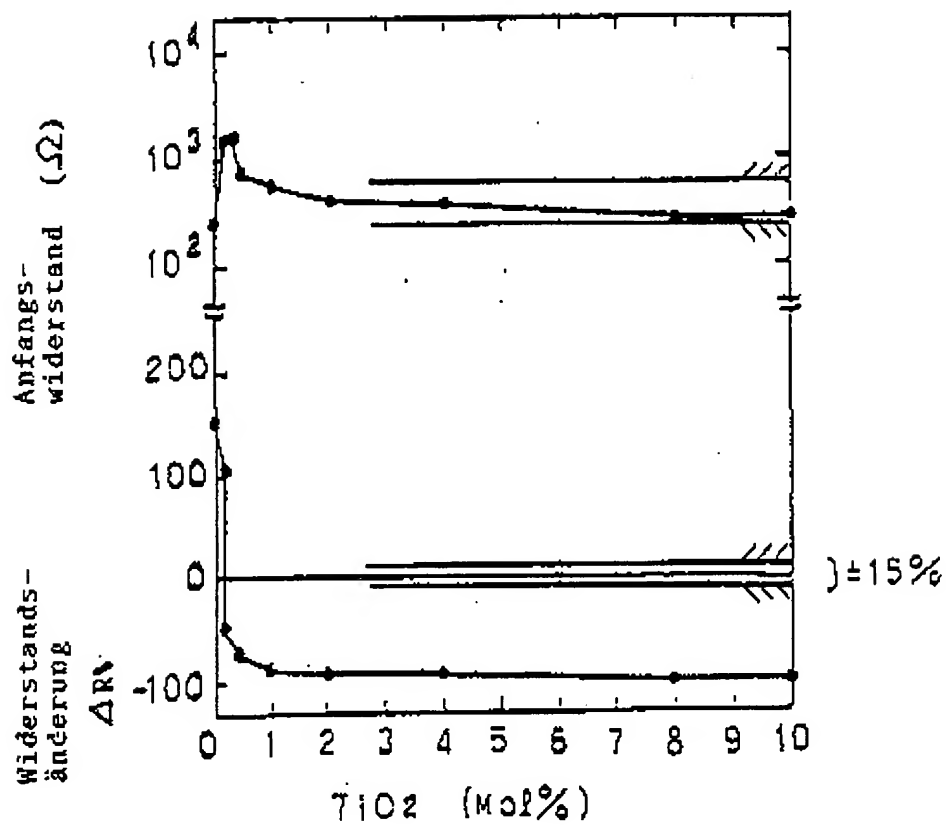


FIG. 6

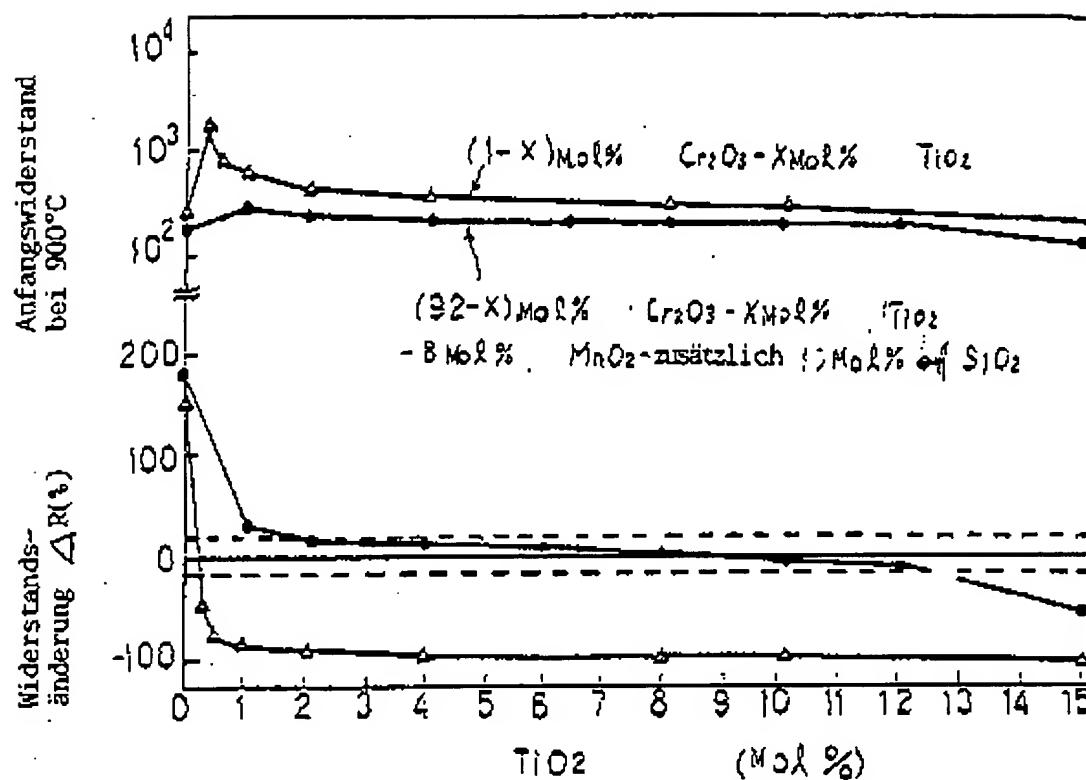


FIG.7

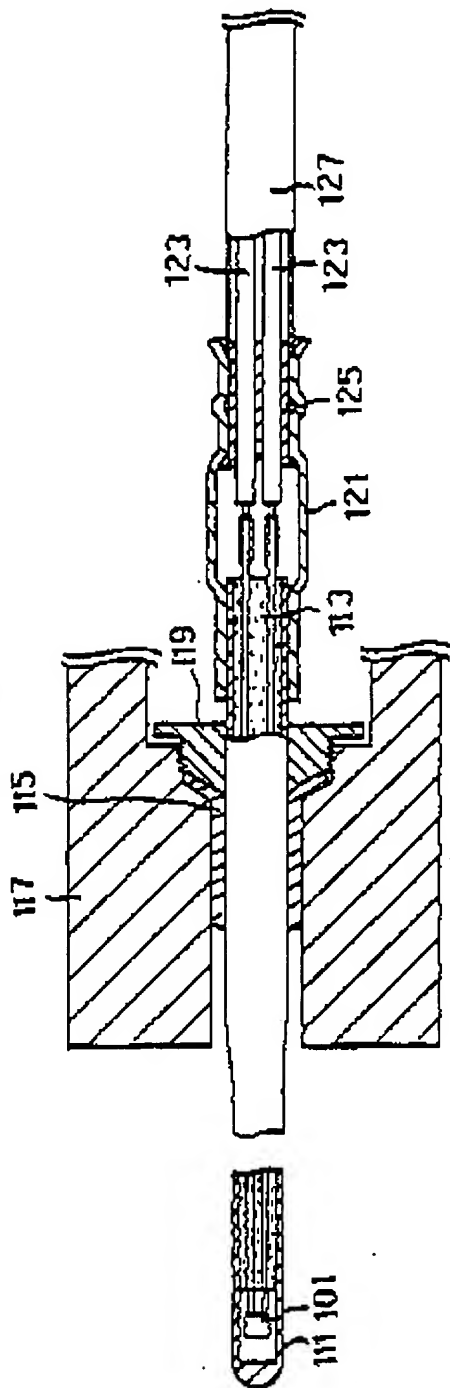


FIG.8

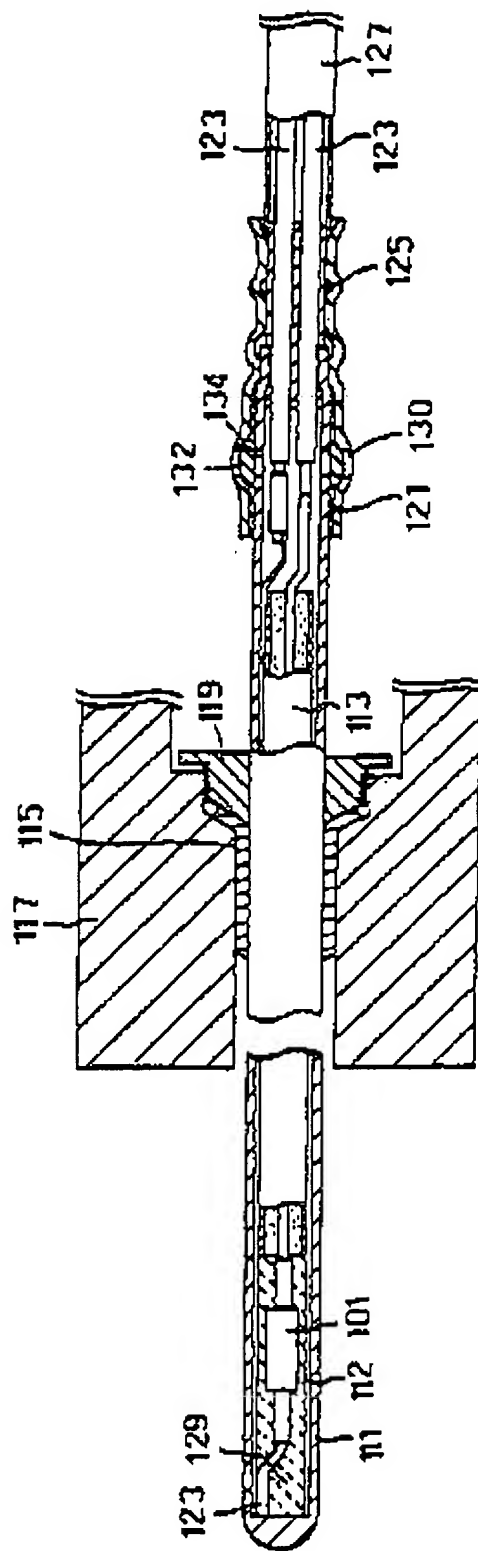
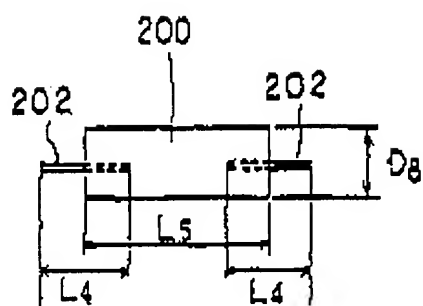


FIG. 9



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**